Beitrag

zur

Kenntniss der Rosindone.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

von

Friedrich Hasse

aus Liegnitz.

ERLANGEN.

K. b. Hof- und Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).

1892.

Beitrag

zur

Kenntniss der Rosindone.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

von

Friedrich Hasse

aus Liegnitz.

ERLANGEN.

K. b. Hof- und Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).

1892.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535708_0019

Seinem lieben Bruder

Dr. Georg Hasse

gewidmet

vom

Verfasser.

Einleitung.

Die schon seit längerer Zeit bekannte Farbstoffgruppe der Induline war bisher in Bezug auf ihre Strukturverhältnisse wenig aufgeklärt.

Schon seit dem Jahre 1863 sind die Induline selbst fabrikmässig dargestellt; es wurde damals John Dale und Heinrich Caro unter Anderem die Darstellung von Amidoazobenzolindulinen patentirt.

Trotzdem blieben die verschiedenen Versuche (es sei hier nur an die von Hofmann und Geyger, von Witt und Thomas erinnert), die eigenartige Struktur dieser Körper aufzuklären, unbelohnt.

Durch die Arbeiten von O. Fischer und E. Hepp ist das Dunkel gelichtet worden, und das Bild, welches man sich von der Entstehung und Zusammengehörigkeit dieser schönen Farbstoffe entwerfen kann, ist auf Grund der von genannten Herren veröffentlichten „Studien in der Indulingruppe“[1]) nunmehr ein klares.

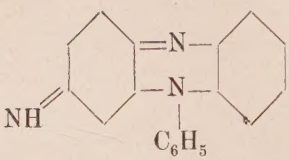
Wir können danach die Induline in drei Gruppen eintheilen:

1. Benzolinduline.
2. Rosinduline.
3. Isonaphtylrosinduline.

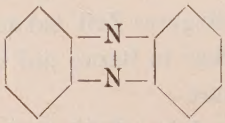
Die Benzolinduline, deren Grundtypus das durch Zusammenschmelzen von Amidoazobenzol und Anilin mit HCl Anilin erhaltene Benzolindulin ist. $C_{18}H_{13}N_3$.

---

1) Annal. 256, 233. 262, 237. 266, 249.



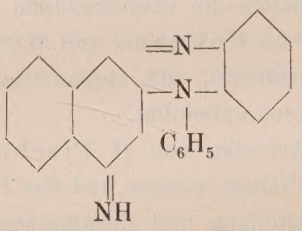
Seine Struktur ist durch den Abbau bis zum Phenazin klargestellt.



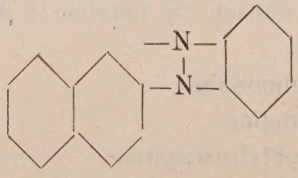
Phenazin[1]) ist also die Stammsubstanz der Benzolinduline.

Die zweite Gruppe bilden die Rosinduline.

Grundtypus: Das Rosindulin par excellence $C_{22}H_{15}N_3$



wurde durch Erhitzen von Benzolazo-α-naphtylamin mit Anilin und Alkohol unter Druck erhalten[2]). Es ist abgebaut worden bis zum α-Naphtophenazin.

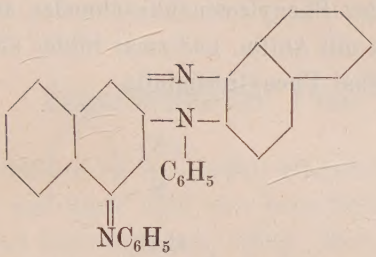


Die dritte Gruppe, die Isonaphtylrosinduline, deren Grundtypus das Isonaphtylrosindulin ist $C_{32}H_{21}N_3$

---

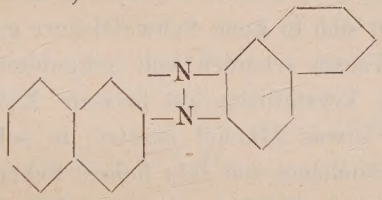
1) Annal. 266. 254.

2) Annal. 256. 236.

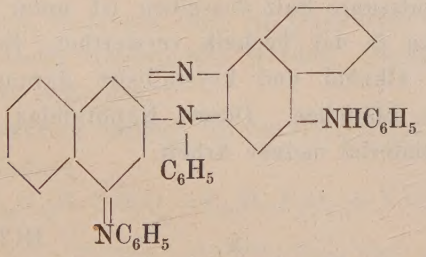


erhalten durch Erhitzen von Amidoazo-α-naphtylamin mit Anilin und HCl Anilin[1]), oder auch aus salzsaurem Benzolazo-α-Dinaphtylamin mit Anilin und Alkohol unter Druck[2]).

Seine Stammsubstanz ist das symmetrische α-β-Naphtazin auch Dinaphtazin genannt, bis zu welchem es abgebaut worden ist[3]).



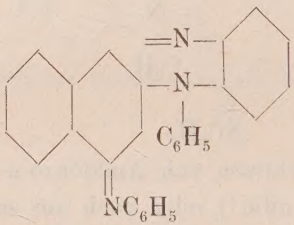
Tritt an das einfachste Isonaphtylrosindulin ein Anilinrest, so erhält man das Anilidoisonaphtylrosindulin.



Dasselbe ist ebenfalls von O. Fischer und E. Hepp dargestellt und seine Darstellung angegeben[4]). Es wurde

1) Annal. 262. 240.
2) „ 256. 247.
3) „ 256. 249.
4) „ 262. 238.

erhalten bei der Phenylrosindulinschmelze aus Benzolazo-α-naphtylamin mit Anilin, und zwar bildet sich der Hauptsache nach dabei Phenylrosindulin



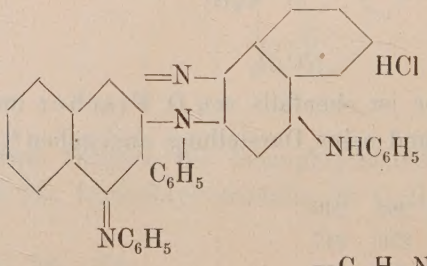
in geringer Menge das Anilidoisonaphtylrosindulin.

An der cit. Stelle[1]) heisst es: „Beim Auskochen der Phenylrosindulinschmelze bleibt es zurück, ist in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich und bildet blauviolette Salze. Es löst sich in konc. Schwefelsäure grün, beim Verdünnen mit Wasser scheiden sich indigoblaue Flocken ab.

Die Base krystallisirt aus heissem Xylol, dem man zweckmässig etwas Alkohol zusetzt, in schönen bronzeglänzenden Nädelchen von sehr hohem Schmelzpunkt“ etc.

Von diesem Anilidoisonaphtylrosindulin baut sich vorliegende Arbeit auf.

Das salzsaure Salz desselben ist unter dem Namen Naphtylblau in der Technik verwerthet. Es ist schwer löslich in Alkohol und krystallisirt daraus in bronzeglänzenden Blättchen. Dieses Naphtylblau bildete das Ausgangsmaterial meiner Arbeit.



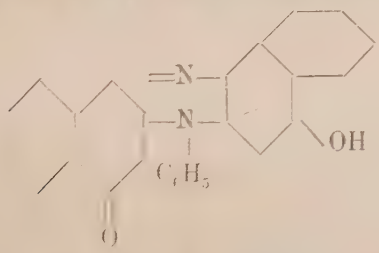
$=C_{38}H_{26}N_4HCl.$

1) Annal. 262, 238.

Experimenteller Theil.

Allen Indulinen ist die doppelt gebundene Imidogruppe gemeinsam, und diese lässt sich beim Erhitzen mit konc. Salzsäure und Eisessig unter Druck durch Sauerstoff ersetzen; diese gleichmässig von allen Indulinen gebildeten Spaltungsprodukte sind die Rosindone, ausgezeichnet durch ihre Fluorescenz.

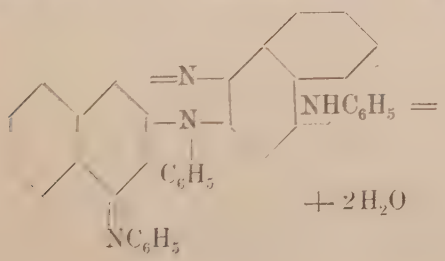
Durch Spaltung des Anilidoisonaphtylrosindulin stellten O. Fischer und Hepp das Oxyisonaphtylrosindon dar

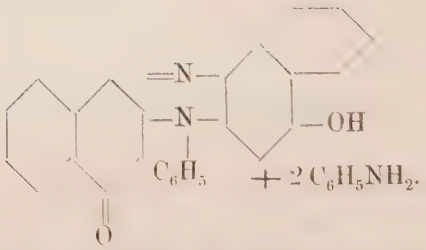


Es wurde nun zunächst versucht, die Spaltung nicht so weit gehen zu lassen, dass ein Oxykörper entsteht d. h. 2 Anilinmolecüle abgespalten werden, sondern nur eins derselben zu entfernen.

Die Reaktion verläuft bei der Darstellung des Oxyisonaphtylrosindons:

$$C_{38}H_{26}N_4 + 2\,H_2O = C_{26}H_{16}N_2O_2 + 2\,C_6H_5NH_2$$





Es wurden zunächst im Einschlussrohr Spaltungsversuche nur mit Salzsäure gemacht. Der Gedanke, dass sie schwächer einwirken würde, lag deswegen nahe, weil das Naphtylblau von Eisessig ziemlich leicht gelöst wird, von Salzsäure aber nicht.

Nach 10stündigem Erhitzen bei 200° waren grünlich-goldglänzende Blättchen von lebhaftem Schimmer ausgeschieden.

Sie erwiesen sich als alkalilöslich, was der gesuchte Körper nicht sein konnte, da bei Abspaltung eines Anilins zunächst natürlich das in doppelter Bindung am Stickstoff gebundene Molecül abgespalten wird, während die einfache Bindung des andern Anilins an der Imidogruppe dauernder ist.

Das erhaltene Spaltungsprodukt war also salzsaures Oxyisonaphtylrosindon.

Beim Erhitzen im Einschlussrohr mit Eisessig allein, es wurde immer 1,0 Naphtylblau und 25,0 Essigsäure genommen, zeigten sich nach 10stündigem Erhitzen auf 180 bis 200° grosse blättrige Krystalle von Bronzeglanz ausgeschieden, die sich als unverändertes Naphtylblau erwiesen.

Es wurde nun die Spaltung mit verdünnter Essigsäure in verschiedenen Prozentsätzen der Verdünnung versucht, mit 25%, 50%, 75% Essigsäure haltendem Gemisch, und die Temperatur dabei auf 250° gesteigert.

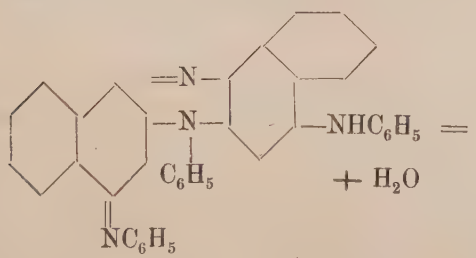
Dabei war nach den ersten 10 Stunden das Auftreten einer bräunlich-grünen Fluorescenz zu bemerken, doch

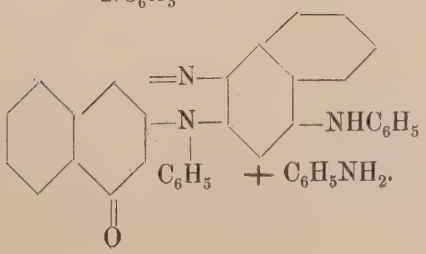
waren jedesmal die charakteristischen Naphtylblaukrystalle ausgeschieden, die Einwirkung also noch nicht vollständig. Nach 20stündigem Erhitzen hatte sich an den Wänden eine harte Krystallkruste angesetzt, welche kleinkrystalline Struktur zeigte, ausserdem aber dazwischen die Blättchen des Naphtylblau durch ihren auffallenden Schimmer, wenn auch in geringer Menge, erkennen liess. Diese letzteren waren nachher nach länger fortgesetztem Erhitzen verschwunden.

Der Röhreninhalt wurde mit Wasser herausgespült und die bläulich-schwarze krystallinische Masse abgesaugt. Das Filtrat wurde mit Wasser verdünnt und zur Fällung des Farbstoffes mit Alkali versetzt, dabei trat geringe Rothfärbung ein, es hatten sich Spuren von Oxyisonaphtylrosindon mitgebildet. Dies wurde durch Ansäuern entfernt und das Filtrat wieder alkalisch gemacht, gab mit Aether ausgeschüttelt nach dem Verdampfen desselben deutliche Anilinreaktion, dessen Geruch schon beim Erwärmen der alkalischen Lösung aufgefallen war.

Die Spaltung ist also die folgende:

$$C_{38}H_{26}N_4O + H_2O = C_{32}H_{21}N_3O + C_6H_5NH_2$$





Dieses neue Rosindon wäre demnach als Anilidoisonaphtylrosindon zu bezeichnen.

Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung: I. 0,1955 mit CuO verbrannt gab 0,5885 CO_2 und 0,0700 H_2O, entsprechend 0,1605839 C und 0,00777 H. II. 0,2418 mit CuO verbrannt gab 0,7312 CO_2 und 0,1080 H_2O, entsprechend 0,1993982 C und 0,0119998 H. III. 0,1800 gab mit CuO verbrannt bei 735 mm und 11° 14,2 ccm Stickgas, entsprechend 0,01636834 bei 0° und 760 mm.

Berechnet für $C_{32}H_{21}N_3O$.			Gefunden		
		%	I.	II.	III.
C_{32}	= 384 —	82,93	82,13	82,46	
H_{21}	= 21 —	4,53	3,97	4,96	
N_3	= 42 —	9,07			9,09
O	= 16 —	3,47			
	463	100.			

Die Trennung des Anilidoisonaphtylrosindons von Naphtylblau ist deshalb schwierig, weil beide Körper sich sehr ähneln in ihren Löslichkeitsverhältnissen; am besten trennt man sie durch Behandeln mit fünfzigprozentigem Alkohol, in dem Naphtylblau nahezu unlöslich, Anilidoisonaphtylrosindon eben noch löslich ist. Wird der Alkohol aus der Lösung vertrieben und dieselbe längere Zeit im Sieden erhalten, so scheidet es sich in kleinen Blättchen aus, welche bläulich-schwarzes metallglänzendes Aussehen haben, im durchscheinenden Licht violett erscheinen.

Wird die Base mit Salzsäure und Eisessig unter Druck auf 200° erhitzt, so wird auch das letzte Anilin abgespalten und es resultirt das bekannte Oxyisonaphtylrosindon, ein Beweis für ihre Struktur.

Analysenrein ist sie nicht leicht zu erhalten, da durch das lange Erhitzen im Einschlussrohr stets SiO_2 gelöst wird, die sich schwer vollständig entfernen lässt.

Ihre Krystallisationsfähigkeit ist nicht gross; aus Benzol scheidet sie sich beim Verdunsten im Vacuum in Krystallkrusten, kleinen bronzeglänzenden, meist fünfkantigen Blättchen ab, die durchscheinend violett sind. Durch vorsichtiges Aussalzen fällt sie stets amorph, ebenso durch Ligroinzusatz zur Benzollösung.

In Alkohol löst sie sich leicht mit violetter Farbe, die bedeutend rothstichiger als das Naphtylblau ist, und mit braunrother Fluorescenz. Auf Alkalizusatz wird die Farbe blauer und die Fluorescenz schlägt in Dunkelbraun um, während nach dem Ansäuern die grünliche, schon in den Schiessröhren beobachtete, Fluorescenz eintritt.

In Essigsäure löst die Base sich rothviolett, ähnlich in Chloroform jedoch mit rothbrauner Fluorescenz.

Mit konc. Schwefelsäure zeigt sie die blaue Rosindonfärbung, beim Verdünnen fällt sie wieder in violetten Flocken aus.

Der basische Charakter des Anilidoisonaphtylrosindulins ist durch den Eintritt des Chinonsauerstoffs an Stelle des Anilinrestes wesentlich verringert, so dass es nicht möglich war, ein Platindoppelsalz des Anilidoisonaphtylrosindons zu erhalten.

Das Platinsalz des Naphtylblau bildet sich leicht. Es wurde die alkoholische Lösung mit einigen Tropfen alkoholischer Salzsäure versetzt und sodann Platinchlorid ebenfalls in alkoholischer Lösung zugefügt. Es ist diese Vorsicht, den Alkohol nicht zu verdünnen, geboten, da das Naphtylblau ziemlich schwer löslich ist und ev. mechanisch mitgerissen wird.

Es entstand ein grünlich metallisch aussehender, amorpher Niederschlag, der zur Reinigung mit absolutem Alkohol gewaschen wurde. Für zwei Molecüle HCl Anilidoisonaphtylrosindulin ein Molecül $PtCl_4$ berechnet, liess 13,4% Pt erwarten. Die Analyse gab von dem bei 120°

getrockneten Salz folgende Zahlen: 0,1528 Substanz geglüht gab metallisches Pt = 0,0205 entsprechend 13,1 % Pt.

Giebt man das Platinchlorid zur siedenden alkoholischen Lösung des Naphtylblau zu, so scheidet sich beim Stehen das Doppelsalz krystallisirt in messinggelben Blättchen aus, welche im durchscheinenden Licht violett aussehen.

Derivate des Oxyisonaphtylrosindons.

Wie schon erwähnt, bildet das Naphtylblau ein Rosindon,[1]) welches ausgezeichnet ist durch die prächtige orange Fluorescenz seiner Lösungen und wohlcharakterisirt durch seine grosse Krystallisationsfähigkeit.

Es war ein einladender Gedanke, die Hydroxylgruppe dieses Oxyisonapthylrosindons zu esterificiren, überhaupt auf ihre Reaktionsfähigkeit zu prüfen und zu sehen, wie der an und für sich so schöne Farbstoff sich zu anderen Nüancen variiren liesse.

O. Fischer und E. Hepp stellten dieses Oxyisonaphtylrosindon dar, indem sie 1,0 Naphtylblau mit 5,0 Eisessig und 20,0 konc. HCl 10 Stunden lang auf 180—200° erhitzten; es verläuft diese Reaktion vollständig glatt und es scheidet sich gleichmässig in den Röhren das salzsaure Rosindon in sehr schönen, kantharidenglänzenden, langen Nadeln ab.

Die Spaltung wurde nun mit grösseren Mengen versucht und dabei gefunden, dass sich mit der erwähnten Säuremenge bis zu 3,0 Naphtylblau glatt spalten lassen, nimmt man von letzterem mehr, so bleibt es unverändert beigemengt, es entsteht nicht das oben erwähnte Zwischenprodukt.

---

1) Annal. 262. 239.

Eine HCl-Bestimmung gab die Bestätigung der angegebenen Formel: Berechnet für $C_{26}H_{16}N_2O_2HCl = 8{,}34\%$ Cl. 0,3463 gaben mit chlorfreiem Kalk geglüht 0,1149 AgCl, entsprechend 0,0284 Cl = 8,20% Cl.

Da, wie in der Originalabhandlung schon angegeben[1]), die Salze dieses Rosindons leicht dissociiren, so wurden die Krystalle aus dem Einschlussrohr direkt so lange mit Alkohol gewaschen, bis derselbe HCl-frei ablief und im Vacuum getrocknet.

Führt man das Trocknen bei 120° aus, so bleiben die Krystalle anscheinend unverändert, sowie sie sich aber etwas abkühlen, geht ein lebhaftes Flimmern durch die ganze Masse, sie zerspringen in kleine Partikelchen — die beginnende Dissociation.

Die Rosindonspaltung wurde auch mit verdünnter Schwefelsäure 3+7 aqu. im Einschlussrohr versucht und gelang ebenso vollständig wie sonst, nur war natürlich in diesem Falle das schwefelsaure Oxyisonaphtylrosindon und zwar in äusserst feinen, lebhaft flimmernden goldgelben Krystallblättchen abgeschieden.

Es wurden nun Versuche gemacht, ob die Darstellung grösserer Mengen des Rosindons nicht mit Umgehung der zeitraubenden Arbeit in Einschlussröhren direkt durch Kochen mit Schwefelsäure zu ermöglichen sei.

Es wurden 10,0 Naphtylblau mit 120,0 Schwefelsäure, die mit 10% Wasser verdünnt war, am Rückflusskühler im Oelbad bei 180° erhitzt. Nach drei bis vier Stunden zeigten Proben Alkalilöslichkeit, zugleich die charakteristische Rosindon-Fluorescenz, jedoch noch mit einem Stich ins Blaue.

Bis dieser verschwand wurde das Erhitzen fortgesetzt, dann in Wasser gegossen, stark verdünnt und die sich

---

1) Annal. 262. 239.

ausscheidenden rothen Flocken abgesaugt und die Schwefelsäure mit heissem Wasser ausgewaschen. Sowie die Hauptmenge der Säure entfernt war, wurde das ablaufende Wasser gefärbt, der Farbstoff war wasserlöslich und mithin kein Rosindon sondern eine Sulfosäure entstanden.

Diese Sulfosäure ähnelt in ihrer Farbe dem Rosindon ausserordentlich, zeigt dieselbe Fluorescenz in alkalischer Lösung etc., auch ihre Lösung in konc. Schwefelsäure ist blau und scheidet beim Verdünnen rothe Flocken aus.

Die Salze sind wenig gut charakterisirt. Das Kaliumsalz wurde einmal durch vorsichtiges Absaugen in geringer Menge in mikroskopisch kleinen blauen Nädelchen erhalten, doch sind dieselben sehr hydroskopisch, so dass eine genaue Bestimmung der Säure nicht möglich war. Alle anderen Salze, durch Umsetzung der Ammoniaksalzlösung erhalten, waren amorph.

Andere Spaltungsversuche durch Kochen mit Schwefelsäure in anderer prozentischer Zusammensetzung, auch unter Zugabe von Eisessig oder Salzsäure blieben unbelohnt.

Die Darstellung des Oxyisonaphtylrosindons wurde also weiterhin immer so gemacht, dass die aus den Schiessrohren resultirenden Krystalle des HCl-Salzes in dünner Kalilauge gelöst wurden, welche eben genügt, den HCl-Gehalt des Salzes zu sättigen, da sich sonst der Phenolcharakter des Rosindons geltend macht und sich das Kaliumsalz abscheidet. Diese rothviolette Lösung, mit Essigsäure übersäuert, scheidet rothe Flocken ab, die beim Trocknen den geringen Ueberschuss von Essigsäure abgeben, und das reine Rosindon bleibt zurück. Dieses lässt sich leicht durch Lösen in Alkohol und Abdestilliren desselben in röthlich messing-glänzenden Blättchen erhalten.

Acetoxyisonaphtylrosindon.

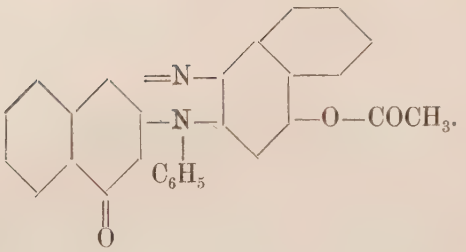
3,0 des Rosindons wurden mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid, der zur Esterificirung mehr als genügte, und etwas frischgeschmolzenem Natriumacetat einige Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Die Farbe wurde allmälig etwas blaustichiger. Nach ca. fünfstündiger Einwirkung wurde der Anhydridüberschuss abdestillirt, unter der Vorsicht, die Temperatur nicht zu hoch steigen zu lassen, um ein Zerfallen des Esters zu verhüten. Das Destillat war durch mitgerissenen Farbstoff schön grün fluorescirend. Es blieb nach dem Erkalten ein strahliger, rother Krystallbrei zurück, der längere Zeit mit Wasser ausgekocht, quadratisch spaltende, rothmetallisch glänzende Blättchen hinterliess.

Um unverändertes Rosindon zu entfernen, wurde die Masse mit sehr dünner Kalilauge eine Zeit stehen gelassen, dann abfiltrirt und aus Benzol umkrystallisirt.

Um mehr in Lösung zu bekommen, fügt man zweckmässig dem Benzol etwas Alkohol zu, destillirt einen Theil ab und lässt es längere Zeit stehen, dann scheidet sich die Acetylverbindung in rothen, sehr dünnen langen Nadeln aus, welche sehr leicht, dichtverfilzt sind und getrocknet rothen Atlasglanz zeigen. In geringer Menge ist stets die andere Krystallform, die schon erwähnten Blättchen, dabei, welche sich auch aus Xylol erhalten lassen.

Der Schmelzpunkt liegt bei 290 bis 295°.

Das bei 120° getrocknete Acetoxyisonaphtylrosindon gab bei der Analyse folgende Zahlen: 0,2943 mit CuO verbrannt gab 0,8419 CO_2 und 0,1173 H_2O entsprechend 0,2295861 C und 0,0130320 H.



Für die Formel: $C_{28}H_{18}N_2O_3$

Berechnet			%	Gefunden %
C_{28}	= 336	—	78,15	78,00
H_{18}	= 18	—	4,18	4,42
N_2	= 28	—	6,51	
O_3	= 48	—	11,16	
	430		100.	

Das Acetoxyisonaphtylrosindon ist in konc. Schwefelsäure mit violetter Farbe löslich und beim Verdünnen färbt die Lösung sich karmoisinroth, um nach einiger Zeit Flocken abzuscheiden.

Alkohol löst es kirschroth ohne Fluorescenz, beim Ansäuern färbt die Lösung sich orange. In Eisessig ebenfalls kirschroth mit schwach grüner Fluorescenz, welche sich in schwachen Lösungen steigert.

In Aether, Benzol ist es schwer, in Benzolalkohol und Xylol ziemlich leicht löslich. In Chloroform ist es am leichtesten löslich und zeigt dann dunkelkirschrothe Färbung ohne Fluorescenz.

Aethoxyisonaphtylrosindon.

Zur Darstellung des Aethylesters des Rosindons wurde dasselbe in absolutem Alkohol gelöst, mit der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge versetzt, um das Kaliumsalz zu bilden und mit einem geringen Ueberschuss von

dem berechneten Jodaethyl am Rückflusskühler unter Druck erhitzt.

Nach ca. vierstündiger Einwirkung wurde das überschüssige Jodaethyl sowie ein Theil des Alkohols abdestillirt, von ausgeschiedenem Jodkali abfiltrirt und zur Krystallisation bei Seite gestellt.

Selbst nach längerem Stehen schieden sich nur wenige strahlig resp. ährenförmig gruppirte Nädelchen von rother Farbe ab. Beim weiteren Einengen schied sich der grösste Theil beim Erkalten amorph ab, und es war schwierig, grössere Mengen zur Krystallisation zu bringen, trotz der mit den verschiedensten Lösungsmitteln angestellten Versuche.

Die Esterificirung wurde nun im Einschlussrohr versucht und dieselben Materialien wie oben drei Stunden auf 120° erhitzt. Nach dem Erkalten zeigten sich sehr kleine rothe Nädelchen radialstrahlig angeordnet an den Wänden des Rohrs, sehr den Nadeln des Acetoxyisonaphtylrosindons ähnelnd, doch viel kleiner; daneben war noch reichlich unverändertes Rosindon vorhanden; die Aethylirung geht also anscheinend schwerer als die Acetylirung.

Die Nädelchen bildeten nach dem Trocknen rothe, äusserst leichte, papierartig verfilzte Massen, ab und zu durch Metallschimmer eine etwas grössere glatte Fläche zeigend.

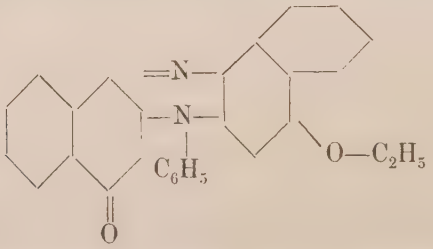
Nach vielen vergeblichen Versuchen, grössere Mengen krystallisirt zu erhalten, zeigte sich, dass durch wochenlanges Stehen der am Rückflusskühler bewirkten Esterificirungen und durch öfteres Eintragen von den erhaltenen Nädelchen dazu, sich genügende Krystallisation erreichen liess, und zwar in fest an der Gefässwand haftenden Blättchen, welche schönen Metallglanz zeigen und im durchschimmernden Licht roth aussehen.

Dieselben wurden gesammelt, zur Trennung von anhaftendem Rosindon mit Wasser und einigen Tropfen Kalilauge stehen gelassen und bei 120° getrocknet. Ihr Schmelzpunkt liegt sehr hoch, bei 340° im Paraffinbad zeigten sie noch keine Veränderung.

0,129 mit CuO verbrannt gab 0,3795 CO_2 und 0,0595 H_2O entsprechend 0,1034896 C und 0,0066104 H.

Berechnet für $C_{28}H_{20}N_2O_2$			Gefunden
		%	%
C_{28}	= 336	— 80,76	80,22
H_{20}	= 20	— 4,80	5,12.
N_2	= 28	— 6,73	
O_2	= 32	— 7,69	
	416	100.	

Schliesslich wurde auch in Einschlussröhren vollständige Umsetzung des Rosindons zu Aethoxyisonaphtylrosindon



bewirkt, indem sowohl Kaliumhydroxyd als auch Jodaethyl in starkem Ueberschuss angewandt wurden. Bei fünfstündigem Erhitzen im Wasserbadschiessofen wurde fast quantitative Ausbeute erreicht; es war fast gar kein unverändertes Rosindon mehr zugegen und es zeigten sich sowohl Nadeln als auch Blättchen von schönem Metallglanz ausgeschieden, also wie bei der Acetylverbindung beide Krystallformen neben einander.

Das Aethoxyisonaphtylrosindon ist in Alkohol leicht löslich mit blutrother Farbe, seine alkoholischen Lösungen zeigen bei längerem Stehen das Bestreben zu gelatiniren.

Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure tritt schön grüne Fluorescenz auf, im durchfallenden Licht orange Farbe. In Aether ist es schwer löslich, so dass derselbe kaum gefärbt wird. In Benzol und Xylol mit hellrother Farbe wenig löslich. Leicht löslich in Eisessig mit gelbrother Farbe und starker grüner Fluorescenz Ebenfalls leicht löslich ist es in Chloroform mit rother Fluorescenz.

In konc. Schwefelsäure löst es sich mit blauer Farbe, beim Verdünnen wieder in rothen Flocken ausfallend.

Methoxyisonaphtylrosindon.

Seine Darstellung wurde analog der Aethylverbindung am Rückflusskühler unter Druck versucht, indem das HCl-Rosindon in Methylalkohol gelöst, mit berechneter Menge KOH, gelöst in Methylalkohol, so dass sie zur Bildung des OK-Salzes genügte und geringem Ueberschuss von Jodaethyl ca. 4 Stunden erhitzt wurde.

Eine Farbenveränderung war nicht wahrzunehmen. Da sich beim Stehenlassen der erkalteten klaren Lösung nach Verjagen des Jodmethylüberschusses nichts abschied, wurde eingeengt, und es zeigte sich nun ähnlich der alkoholischen Lösung der Aethylverbindung Neigung zum Gelatiniren. Zugleich schied sich eine rothe amorphe Masse ab, welche sich grösstentheils als unverändertes Rosindon erwies.

Das obenerwähnte Material wurde nun auch in Einschlussröhren eingeschmolzen und die Umsetzung durch höheren Druck versucht.

Aehnlich der Darstellung der Aethylverbindung kostete es viele vergebliche Versuche, ehe eine glatte Reaktion gelang.

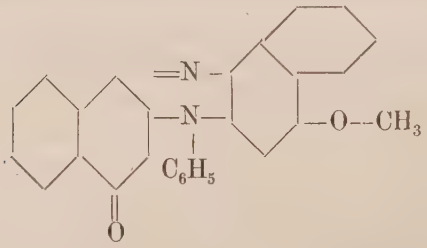
Es wurden zuerst mikroskopisch kleine Nädelchen von Metallschimmer erhalten, meist mit unverändertem Rosindon. Verschiedene Male wurden jodhaltige Additions-

produkte erhalten, doch war ihre Bildung keine gleichmässige und trotz möglichst gleicher Bedingungen keine sicher zu bestimmende.

Am besten gelang schliesslich die Methylirung beim Arbeiten mit grossen Mengen im Wasserbadschiessofen und es liessen sich so direkt im Einschlussrohr harte, metallglänzende Blättchen erzielen, welche zerrieben ein rothbraunes Pulver bilden.

Anhaftende Spuren von Rosindon wurden mit Kalilauge entfernt. Das Umkrystallisiren gelang am besten aus Xylol mit Alkoholzusatz. Aus Alkohol scheidet es sich beim Eindampfen in harten, krystallinischen Krusten ab. Der Schmelzpunkt ist sehr hoch, bei 330° tritt noch keine Veränderung ein.

Das Methoxyisonaphtylrosindon besitzt die Konstitution:



$C_{27}H_{18}N_2O_2$

0,3212 mit CuO verbrannt gab 0,9459 CO_2 und 0,1355 H_2O entsprechend 0,2581363 C und 0,0150505 H.

Berechnet für $C_{27}H_{18}N_2O_2$

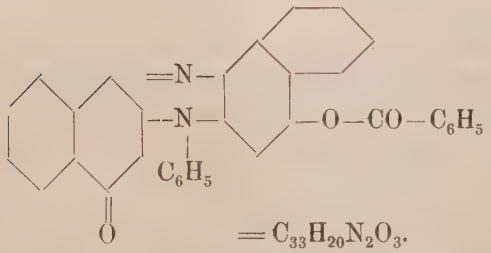
		%	Gefunden %
C_{27}	= 324	— 80,59	80,67
H_{18}	= 18	— 4,45	4,68.
N_2	= 28	— 6.96	
O_2	= 32	— 7,96	
	402	100.	

In Alkohol ist es mit hellrother Farbe leicht löslich, die beim Ansäuern in orange mit grüner Fluorescenz

übergeht. In Benzol und Aether ist es schwer, leicht löslich in Eisessig mit kirschrother Farbe und gelbrother Fluorescenz. In Chloroform kirschroth, mit schwacher rother Fluorescenz. Mit konc. Schwefelsäure löst es sich blau, beim Verdünnen roth werdend.

Durch Kochen mit Alkali in alkoholischer Lösung ist es leicht verseifbar, was sich an der beim Erwärmen sofort auftretenden feurigen Fluorescenz des Rosindons erkennen lässt. Es ähnelt so in seinem Verhalten sehr der Aethylverbindung. Vollständig andere Farbentöne zeigt nun das leicht erhältliche

Benzoyloxyisonaphtylrosindon.



$= C_{33}H_{20}N_2O_3.$

Es wurde erhalten durch anhaltendes Schütteln der wässrigen Lösung des K-Salzes des Oxyisonaphtylrosindons mit Benzoylchlorid.

Es scheidet sich bald der Ester ab, mit dem überschüssig zu nehmenden Benzoylchlorid dicke rothe Tropfen bildend, die sich unten in der Flüssigkeit ablagern, allmälig zu einem Klumpen zusammenballend.

Dieser wurde nun mit Wasser gekocht bis der Geruch des Benzoylchlorids verschwunden war und durch wiederholtes Auskochen Benzoësäure und Chlorkalium entfernt, bis die zähe Masse hart und bröcklig geworden war.

Schliesslich wurde sie fein gepulvert nach dem Trocknen und mit Kalilauge stehen gelassen, bis mechanisch anhaftende Benzoësäure entfernt war.

Diese Benzoylverbindung ist in fast allen Lösungsmitteln schwer löslich, am besten geht sie in die hochsiedenden Kohlenwasserstoffe.

In Alkoholchloroform ist sie heiss löslich, scheidet sich aber beim Filtriren grösstentheils schon auf dem Filter als ziegelrothes Pulver ab. Beim Abdampfen aus dieser Lösung bleibt sie in harten, rothblauen, krystallinischen Krusten zurück. Aus siedendem Xylol scheidet es sich krystallinisch aus.

Aus Benzolalkohol krystallisirt das Benzoyloxyisonaphtylrosindon in rothbräunlichen, metallglänzenden, scharf zugespitzten, vielfach verzweigten sehr kleinen Spiessen.

Dabei scheidet sich ein Theil stets amorph aus, auch aus schwachen Lösungen, der bei langen Stehen dann in fest an der Gefässwand haftende Nädelchen übergeht.

Die Analyse bestätigte die Formel und gab das Resultat:

0,3130 mit CuO verbrannt gaben 0,9182 CO_2 und 0,1289 H_2O, entsprechend 0,2504090 C. und 0,0143220 H.

Berechnet für $C_{33}H_{20}N_2O_3$:				Gefunden:
			%	%
C_{33}	= 396	—	80,48	80,00
H_{20}	= 20	—	4,06	4,57.
N_2	= 28	—	5,69	
O_3	= 48	—	9,75	
	492		100.	

Sein Schmelzpunkt liegt sehr hoch und er ist ziemlich schwer verbrennbar.

In Alkohol löst er sich mit violetter, sehr blaustichiger Farbe. Diese Lösung wird beim Ansäuern nicht wie die

vorher erwähnten Verbindungen dahin verändert, dass die Farbe aufgehellt und die Fluorescenz hervorgerufen wird, sondern es tritt Verdunklung des Blau auf ohne jegliche Fluorescenz. In Benzol und Xylol löst er sich bläulich roth.

In Eisessig zeigt er schwache orange Fluorescenz und karmoisinrothe Färbung. In Chloroform veilchenblau ohne Fluorescenz. Mit conc. Schwefelsäure färbt er sich grünstichig blau, gibt aber beim Verdünnen ebenfalls rothe Flocken.

Durch die Anfügung grösserer Atomkomplexe wird die rothe Farbe des Rosindons also blaustichiger und die intensive Fluorescenz nimmt ab. Der Farbwerth dieser Ester ist schon wegen der Löslichkeitsverhältnisse ein unwesentlicher.

Tribromoxyisonaphtylrosindon.

Es wurden nun Versuche angestellt wie das Oxyisonaphtylrosindon mit den Halogenen reagirt. Ein Monobromrosindon war vom Rosindon par excellence schon dargestellt.

Es war dasselbe durch Bromiren der Eisessiglösung des Rosindons dargestellt worden.

Ich verfuhr analog dieser Darstellungsweise, und es wurde zunächst eine gesättigte Lösung des Oxyisonaphtylrosindons dargestellt. Es geht selbst nach längerem Kochen des Rosindons mit Eisessig wenig in Lösung; dabei war zu beobachten, dass das ungelöst Bleibende jedesmal beim nachherigen Filtriren in schönen glänzenden Krystallblättchen zurückblieb, trotzdem es amorph eingetragen war, ein Beweis für das grosse Krystallisationsvermögen des Rosidons. Die Lösung wurde gut gekühlt

mit einer Bromlösung in Eisessig versetzt. Die schön grüne Fluorescenz verschwand sofort, und die Farbe verdunkelte sich bis zu rothbraun. Nach längerem Stehen schieden sich an den Gefässwänden ziegelrothe, radialstrahlige Wärzchen ab.

Dieselben wurden gesammelt, der Bromüberschuss mit Eisessig ausgewaschen, schliesslich bis zur Essigsäureentfernung mit Wasser gewaschen. Dabei änderte sich die Farbe. Die ziegelrothe Farbe wurde dunkler, das Salz änderte augenscheinlich durch Bromverlust seine Beschaffenheit. Dieselbe Wirkung hatte Alkohol und Aether und beim Trocknen im Toluolbad war der Bromverlust noch deutlicher, so dass entweder der Eisessig nicht zu entfernen war oder aber Bromverlust eintrat. Es schien in diesem Falle additionell sehr locker gebundenes Brom dazugetreten zu sein.

Die Bromirung wurde jetzt mit heisser Lösung versucht, der Bromüberschuss nebst einem Theil des Eisessigs abdestillirt und zur Krystallisation gestellt.

Die Lösung schied prächtig schimmernde Krystalle aus, die sich als unverändertes Rosindon herausstellten, während das ev. Bromderivat in Lösung blieb und nicht gut zu erhalten war.

Besser gelang der Versuch in Chloroform. Das Rosindon ist unlöslich in Chloroform, geht aber auf Bromzusatz in Lösung direkt als Bromrosindon, welches sich nach Abdestilliren eines Theils bei concentrirten Lösungen schon beim Sieden als rothes krystallinisches Pulver, sonst beim Stehen, bei künstlich verlangsamtem Erkalten, in schönen metallisch glänzenden, röthlich schimmernden Blättern ausscheidet. Diese wurden mit Aether gewaschen und im Vacuum getrocknet.

Sie geben an Alkali nichts ab, es ist also in dem alkalilöslichen Rosindon die OH-Gruppe bromirt. Nach dem

Trocknen bei 100° ist der Körper alkalilöslich, es ist dann die Hydroxylgruppe wieder hergestellt worden unter Bromabspaltung: trotzdem zeigte die Farbe in den verschiedenen Lösungsmitteln dann noch Unterschiede von dem Oxyisonaphtylrosindon, und es war anzunehmen, dass Brom ausserdem fester gebunden substituirend in den Kern getreten war.

Die Analyse bestätigte diese Annahme: Die Brombestimmung von 0,1204 nach der Karius'schen Methode gab 0,1110 AgBr, es waren 3 Moleküle Brom in das Oxyisonaphtylrosindon eingetreten und zwar analog dem Tribromphenolbrom 2 substituirend an Stelle von H-Atomen des Kerns, eins an Stelle des H der Hydroxylgruppe, welches letztere das locker gebundene ist.

Berechnet für die Formel $C_{26}H_{13}N_2O_2Br_3$ waren = 38,4 % Br gefunden aus 0,1110 AgBr = 38,70 % Br.

Dieses Tribromoxyisonaphtylrosindon bildet zerrieben ein gelbrothes Pulver und löst sich in Alkohol leicht mit weinrother Farbe. Wird diese Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, so bleibt sie unverändert, auf Zusatz von Alkali wird sie blau, ähnlich dem Naphtylblau, zeigt jedoch starke braunrothe Fluorescenz.

Merkwürdig ist, dass so leicht das eine Bromatom beim Trocknen abgegeben wird, dies nicht beim Erwärmen mit Natronlauge geschieht, es wird nichts an Natronlauge abgegeben. Sowie dieses Br abgespalten wäre, müsste ja sofort Alkalilöslichkeit eintreten.

Chloroform löst es mit braunrother Farbe. Eisessig ähnlich der alkoholischen Lösung. Benzol löst wenig mit braunrother Farbe.

Mit concentrirter Schwefelsäure löst es sich blau, beim Verdünnen der Lösung sich roth färbend.

Jod wirkt ähnlich dem Brom ein, es tritt verhältniss-

mässig leicht ein, und das Jodrosindon ist durch seine schöne Krystallisirbarkeit ausgezeichnet.

Zur Eisessiglösung des Oxyisonaphtylrosindons wurde Jod in Essigsäure gelöst gegeben. Die grüne Fluorescenz verstärkte sich und nach kurzem Stehen schieden sich sehr schöne silbern bis etwas grünlich glänzende, sichelförmig gekrümmte Nadeln ab, mit eben solchen Blättchen untermischt, welche im durchscheinenden Licht grün aussehen, zerrieben ein grünliches, metallisch aussehendes Pulver bilden. Nach dem Absaugen wurden dieselben mit Eisessig, schliesslich mit Wasser lange gewaschen, da die Essigsäure schwer ganz zu entfernen ist.

Ein Trocknen in der Wärme hält auch dieses Jodderivat nicht aus. Trotzdem die Krystalle beim Erhitzen im Schmelzröhrchen erst bei 170° das Jod dem Auge sichtbar entweichen lassen, tritt schon beim Trocknen im Toluolbad geringer Jodverlust ein, wie durch eingehängtes feuchtes Stärkepapier zu konstatiren war. Dasselbe wurde in geringem Masse gebläut.

Das Trocknen geschah daher im Vacuum über Aetzkali und Schwefelsäure. Leider scheint sich kein Jodderivat von konstanter Zusammensetzung zu bilden, so dass die Analysen sehr verschiedene Resultate gaben. Allem Anschein nach lag ein Gemenge von Dijod- und Trijodrosindon vor, welche neben einander entstehen und zusammen krystallisiren.

Z. B. differirten zwei Analysen, nach der Karius'schen Methode gemacht, um ca. 7 % Jodgehalt.

I. 0,1411 gab 0,1420 Jodsilber = 54,38 % Jod.

II. 0,1391 „ 0,1242 „ = 47,87 „ „ .

Ein Oxyisonaphtylrosindon, in das drei Jod eingetreten sind, enthält 49,77 % Jod, mit 2 Jod enthält es 39,68 % Jod. Eine Trennung versprach wegen der leichten Dissociation kein Resultat.

In mit Natronlauge alkalisch gemachtem Wasser löst sich dieses Jodderivat nach einigem Stehen mit der Rosindonfluorescenz auf, zerfällt also damit schon in seine Bestandtheile zum Unterschied von dem Tribromderivat.

Die alkoholische Lösung zeigt sehr schöne Farbe, ein sehr gelbstichiges Roth mit lebhaft gelber Fluorescenz. Beim Ansäuern wird die Fluorescenz grün. Bei Alkalizusatz geht die Zersetzung in alkoholischer Lösung noch viel schneller vor sich als in wässriger.

In Aether ist es schwer, in Benzol und Ligroin unlöslich.

Eisessig löst hellroth mit sehr schöner gelbgrüner Fluorescenz. Chloroform löst wenig mit rosa Farbe.

Zum Schluss sei noch die Einwirkung von Chlor auf das Oxyisonaphtylrosindon erwähnt, dieselbe wurde nicht näher studirt.

Beim Einleiten eines trockenen Cl-Stromes in die Eisessiglösung des Oxyisonaphtylrosindons verstärkte sich zuerst in hohem Masse die grüne Fluorescenz; es scheint sich dabei vorübergehend ein Substitutionsprodukt zu bilden; bei weiterem Einleiten wird die Farbe allmälig zerstört und auf Wasserzusatz scheiden sich farblose Flocken aus, die leicht in Aether gehen.

Schliesslich erlaube ich mir, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor O. Fischer, an dieser Stelle für seinen mir gütig gewährten Rath und das Interesse, mit welchem er die Arbeit verfolgte, meinen besten Dank zu sagen.